

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-267337

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/097  
G03G 9/09  
G03G 15/00  
G03G 15/01  
G03G 15/08  
G03G 15/16

(21)Application number : 11-068150

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 15.03.1999

(72)Inventor : YUASA YASUHIRO  
HIROTA NORIAKI  
MAEDA MASATOSHI**(54) TONER AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To impart stable electrification property even for long-term use and to stabilize the image density by using a binder resin comprising at least a polyester resin, preparing the toner base body to show negative electrification property and using hydrophobic silica having positive electrification property as an external additive.

**SOLUTION:** A binder resin and a coloring agent as the structural material of a toner, and other inner additives such as a charge controlling agent and a release agent added as required are uniformly mixed in a dry state in a premixing process. Then the mixture is melted and kneaded by heat to disperse the coloring agent and inner additives in the binder resin, cooled, pulverized and classified to obtain a toner base body consisting of color fine particles having a specified distribution of particle size. Then external additives are mixed to produce a toner. In this method, the binder resin is prepared at least from a polyester resin. The toner base body shows negative electrification property. Hydrophobic silica having positive electrification property is used for the external additive and the positive electrification silica is treated with an aminosilane, amino-modified silicone oil or the like.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

06.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-267337

(P2000-267337A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	ノート (参考)	
G03G	9/08	G03G	9/08	375 2H005
	9/087		15/00	550 2H030
	9/097		15/01	J 2H032
	9/09		15/08	503C 2H071
	15/00		15/16	2H077
	550			

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-68150

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 湯浅 安仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 廣田 典昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

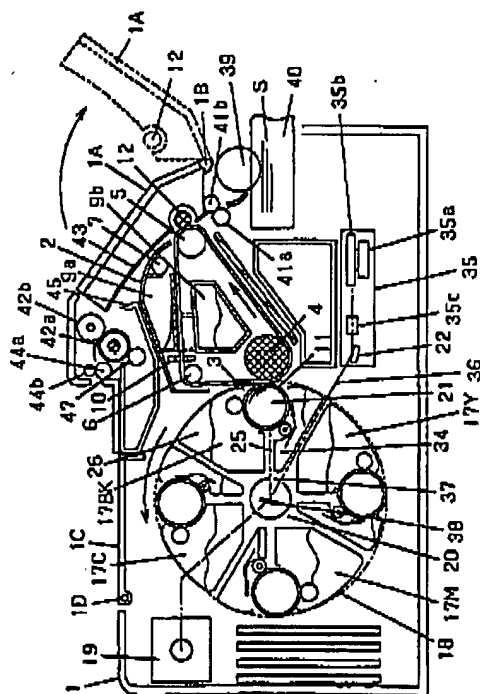
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 長寿命化の実現とさらには定着時にオイルを使用せずとも高透光性と耐オフセット性の両立を可能とし、また異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群を有し、その像形成ユニット全体が回転移動する構成の電子写真方法に好適に作用し、高濃度、低地かぶりで感光体へのフィルミングの発生を防ぐことを可能とするトナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 結着樹脂としてポリエステル樹脂を主成分とし、外添剤に正帯電性疎水性シリカと低電気抵抗値を有する無機微粉末を外添処理する構成。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と電荷制御剤と発色剤とからなるトナー母体に外添剤を外添処理して作成されるトナーであって、

前記結着樹脂は少なくともポリエステル樹脂からなり、前記トナー母体が負帯電性を示し、前記外添剤が少なくとも正帯電性を有する疎水性シリカからなることを特徴とするトナー。

【請求項2】 少なくとも結着樹脂と電荷制御剤と着色剤とからなるトナー母体に外添剤を外添処理して作成されるトナーであって、

前記結着樹脂は少なくともポリエステル樹脂からなり、前記トナー母体が負帯電性を示し、前記外添剤が少なくとも正帯電性を有する疎水性シリカと負帯電性を有する疎水性シリカからなることを特徴とするトナー。

【請求項3】 少なくとも結着樹脂と電荷制御剤と着色剤とからなるトナー母体に外添剤を外添処理して作成されるトナーであって、

前記結着樹脂は少なくともポリエステル樹脂からなり、前記トナー母体が負帯電性を示し、前記外添剤が少なくとも正帯電性を有する疎水性シリカと低電気抵抗値を有する無機微粒子からなることを特徴とするトナー。

【請求項4】 トナーの帯電量が $-0.5 \sim -40 \mu\text{C/g}$ であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載のトナー。

【請求項5】 トナー母体の帯電量が $-1 \sim -50 \mu\text{C/g}$ を有し、かつ前記トナー母体に外添剤を外添してなるトナーの帯電量が $-0.5 \sim -40 \mu\text{C/g}$ であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載のトナー。

【請求項6】 疎水性シリカ微粉末中の有機溶剤により抽出されるポリジメチルシロキサン骨格を有する成分の前記シリカ微粉末中の含有量が2.5wt%以下であるシリカ微粉末からなる請求項1～3いずれかに記載のトナー。

【請求項7】 前記無機微粉末が、平均粒径 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が $0.1 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 、電気抵抗率が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である酸化チタン微粉末、酸化アルミニウム微粉末、酸化ストロンチウム微粉末、酸化錫微粉末、酸化ジルコニア微粉末、酸化マグネシウム微粉末、酸化インジウム微粉末のうちの少なくとも1種類以上からなる金属酸化物微粉末である請求項3に記載のトナー。

【請求項8】 前記抗無機微粉末が、平均粒径 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積 $1 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ の酸化スズ-アンチモンの混合物で表面被覆処理された酸化チタン及び/または酸化シリカ微粉末からなる請求項1～3いずれかに記載のトナー。

【請求項9】 サリチル酸誘導体の金属塩、ベンジル酸誘導体の金属塩、フェニルボレイト4級アンモニウム塩のうちの1種類以上から構成される電荷制御剤を含有す

2

る請求項3に記載のトナー。

【請求項10】 トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ のそれぞれの領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを、 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つの分子量極小ピークを有する構成である請求項1～3いずれかに記載のトナー。

【請求項11】 トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ のそれぞれの領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを、 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つの分子量極小ピークを有する構成であり、かつ $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さをHa、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さをHbとすると、 $Hb/Ha$ が $0.15 \sim 0.90$ である請求項1～3いずれかに記載のトナー。

【請求項12】 トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ のそれぞれの領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを、 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つの分子量極小ピークを有する構成であり、かつ $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さをHa、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さをHb、前記分子量極小ピークの分子量分布の高さをLaとすると、 $(Hb-La)/(Ha-La)$ が $0.08 \sim 0.5$ である請求項1～3いずれかに記載のトナー。

【請求項13】 結着樹脂が、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^5$ 以上の高分子量成分を結着樹脂に対し0.5重量部以上有するポリエステル樹脂を主成分とする請求項1～3いずれかに記載のトナー。

【請求項14】 少なくともシリコーン樹脂からなる現像ロールにウレタン樹脂からなる供給ローラによりトナーを供給し、前記現像ロール上に弾性ブレードを接触させてトナーの層を形成し、前記現像ローラと感光体とを接触させて現像する接触式非磁性一成分現像法に用いられるトナーであって、請求項1～13いずれか記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項15】 像担持体上に形成した静電潜像を顕像化されたトナー画像を、前記像担持体に無端状の中間転写体の表面を当接させて前記中間転写体の表面に前記トナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返して実行され、この後に、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により前記中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる二次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備し、請求項1～13記載のトナーを使用することを

3

特徴とする電子写真装置。

【請求項16】 各々が、少なくとも回転する像担持体と、それぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え、前記像担持体上にそれぞれ異なる色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットと、単一の露光位置と単一の転写位置より構成される像形成位置と、前記複数の像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群と、前記複数の像形成ユニットのそれぞれを、前記単一の像形成位置に順次移動せしめるため前記像形成ユニット群全体を回転移動させる移動手段と、信号光を発生する露光手段と、前記像形成ユニット群の回転移動のほぼ回転中心に、前記露光手段の光を前記露光位置に導くミラーとを有し、転写材上に異なる色のトナー像を位置を合わせて重ねて転写するカラー像形成システムを具備し、請求項1～13記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複写機、レーザプリンタ、普通紙FAX、カラーPPC、カラーレーザプリンタやカラーFAXに用いられるトナー及び電子写真装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真装置はオフィスユースの目的からパーソナルユースへと移行しつつあり、小型化、メンテフリーなどを実現する技術が求められている。そのため廃トナーのリサイクルなどのメンテナンス性が良く、オゾン排気が少ないなどの条件が必要となる。

【0003】電子写真方式の複写機、プリンターの印字プロセスを説明する。まず、画像形成のために像担持体（以下感光体と称す）を帯電する。帯電方法としては、従来から用いられているコロナ帯電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した接触型の帯電方法などによって感光体表面を均一に帯電する方法がある。感光体を帯電後、複写機であれば、複写原稿に光を照射して反射光をレンズ系を通じて感光体に照射する。或いは、プリンタであれば露光光源としての発光ダイオードやレーザーダイオードに画像信号を送り、光のON-OFFによって感光体に潜像を形成する。感光体に潜像（表面電位の高低）が形成されると感光体は予め帯電された着色粉体であるトナー（直径が $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ 程度）によって可視像化される。トナーは感光体の表面電位の高低に従って感光体表面に付着し複写用紙に電気的に転写される。すなわち、トナーは予め正または負に帯電しており複写用紙の背面からトナー極性と反対の極性の電荷を付与して電気的に吸引する。転写方法としては、従来から用いられているコロナ放電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光

4

体に直接押圧した転写方法が実用化されている。転写時には感光体上の全てのトナーが複写用紙に移るのではなく、一部は感光体上に残留する。この残留トナーはクリーニング部でクリーニングブレードなどで掻き落とされ廃トナーとなる。そして複写用紙に転写されたトナーは、定着の工程で、熱や圧力により、紙に固定される。

【0004】周知のように電子写真方法に使用される静電荷現像用のトナーは一般的に樹脂成分、顔料もしくは染料からなる着色成分および可塑剤、電荷制御剤、更に必要に応じて離型剤などの添加成分によって構成されている。樹脂成分として天然または合成樹脂が単独あるいは適時混合して使用される。

【0005】そして、上記添加剤を適当な割合で予備混合し、熱溶解によって加熱混練し、気流式衝突板方式により微粉碎し、微粉分級されてトナー母体が完成する。その後このトナー母体に外添剤を外添処理してトナーが完成する。

【0006】一成分現像では、トナーのみで構成されるが、トナーと磁性粒子からなるキャリアと混合することによって2成分現像剤が得られる。

【0007】またカラー複写機では、感光体を、帯電チャージャーによるコロナ放電で帯電させ、その後各色の潜像を光信号として感光体に照射し、静電潜像を形成し、第1色、例えばイエロートナーで現像し、潜像を顕像化する。その後感光体に、イエロートナーの帯電と逆極性に帯電された転写材を当接し、感光体上に形成されたイエロートナー像を転写する。感光体は転写時に残留したトナーをクリーニングしたのち除電され、第1のカラートナーの現像、転写を終える。

【0008】その後マゼンタ、シアンなどのトナーに対してもイエロートナーと同様な操作を繰り返し、各色のトナー像を転写材上で重ね合わせてカラー像を形成する方法が取られている。そしてこれらの重畳したトナー像はトナーと逆極性に帯電した転写紙に転写された後、定着され複写が終了する。

【0009】このカラー像形成方法としては、単一の感光体上に順次各色のトナー像を形成し、転写ドラムに巻き付けた転写材を回転させて繰り返しこの感光体に対向させ、そこで順次形成される各色のトナー像を重ねて転写していく転写ドラム方式と、複数の像形成部を並べて配置し、ベルトで搬送される転写材にそれぞれの像形成部を通過させて順次各色のトナー像を転写し、カラー像を重ね合わせる連続重ね方式が一般的である。

【0010】一方、連続転写方式を用いたカラー画像形成装置の例として、特開平1-250970号公報がある。この従来例では4色の像形成のためにそれぞれが感光体、光走査手段などを含んだ4つの像形成ステーションが並び、ベルトに搬送された用紙がそれぞれの感光体の下部を通過してカラートナー像が重ね合わされる。

【0011】さらにまた、転写材上に異なる色のトナー

5

像を重ねてカラー像を形成する他の方法として、感光体上に順次形成される各色トナー像を中間転写材上に一旦重ねて、最後にこの中間転写材上のトナー像を一括して転写紙に移す方法が特開平2-212867号公報で開示されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】定着方法としては、2本以上の金属ロール間を通過させる圧力定着方式と電熱ヒータによる加熱雰囲気中を通過させるオープン定着方式および加熱ローラー間を通過させる熱ロール定着方式がある。熱ロール定着方式は加熱ローラーの表面と複写用紙上のトナー面とが圧接触するためトナー画像を複写用紙に融着する際の熱効率が良好であり、迅速に定着を行うことが出来る。しかしながら熱ロール定着方式では加熱ローラー表面にトナーが加熱熔融状態で圧接触するためトナーの一部がローラー表面に付着して再び複写用紙上に付着し画像を汚すオフセット現象を起こしやすい欠点がある。

【0013】特にカラー画像を出力するカラートナーの定着画像では、3色のカラートナーを混色させる必要がある。このとき、トナーの熔融不良が起こるとトナー画像表面又は内部に於いて光の散乱が生じて、トナー色素本来の色調が損なわれると共に重なった部分では下層まで光が入射せず、色再現性が低下する。従って、トナーには完全熔融特性を有し、色調を妨げないような透光性を有することが必要条件である。特にOHP用紙での光透過性がカラーでのプレゼンテーション機会の増加で、その必要はより大きくなっている。

【0014】しかしこの高透光性を得るためシャープメルトの低軟化性の結着樹脂を使用せざるを得ないのが現状である。そのためオフセットが非常に生じ易く、それを防止するため、加熱ローラー表面を耐熱性でトナーに対する離型性に富む弗素樹脂やシリコンゴムで形成し、さらにその表面に多量のシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラー表面を被覆する方法が取られている。この方法ではシリコンオイルなどの液体が加熱されることにより臭気を発生し、また、液体を供給するための余計な装置が必要となり、複写装置の機構が複雑になる。また、安定性よくオフセットを防止するためには、高い精度で液体の供給をコントロールする必要があり、複写装置が高価にならざるを得ない。またポリプロピレンやポリエチレン等の離型剤を添加して耐オフセット性を向上させる方法もあるが、多量に添加しなければならず、上記シャープメルトの結着樹脂中ではその分散性が著しく低下し、色の濁りが生じて、色再現性が低下してしまう。

【0015】また現像においては、装置の小型化、低コスト化実現のため複雑な攪拌機構や、トナー濃度制御機構の不要な一成分現像が主流を占めつつある。その方式としては弾性又は剛性のローラー上に弾性ブレード等を一

6

定の圧力により接触させ、トナーの薄層を形成して感光体と接触又は非接触により現像する構成である。そのためシャープメルトの低軟化性の結着樹脂を使用した場合トナーの耐久性が低下するばかりでなく、帯電性の低下による濃度ムラやべた画像追従性が悪化する。

【0016】トナー溜めから供給されるトナーの供給量を現像ローラー上へ搬送する際のローラー上のトナーの搬送量を一定量に制御するため、ウレタン樹脂等によりなるスポンジ状の供給ローラーを現像ローラーと接触させて具備する構成が取られる。しかしこの供給ローラーを使用することにより現像ローラーにトナーを一定量供給できる可能性があるが、長期使用中に現像ローラー上のトナーの搬送量が低下したり、べた黒画像を取った場合に現像ローラー周分は高濃度で現像されるが、その後の画像では現像ローラー上にトナーは搬送されずに濃度が急激に低下するベタ追従性が悪化する。供給ローラーは初期においてトナーの搬送量を一定量に規制するために有効な手段であるが、長期使用中にトナーとの摩擦によりいわゆるトナーが過帯電するチャージアップ現象を引き起こしてトナーが供給ローラーに静電的に強固に付着してしまった影響と考えられる。この現象は低温下においてより顕著に発生する。

【0017】また、転写ドラム方式では、異なる色のトナー像の位置を合わせて重ねるために転写ドラムを用い、この転写ドラムを感光体に対して同速度で回転させ、さらに像の先端のタイミングを合わせることによって、カラー像を形成する場合の各色トナー像の相互位置を合致させる。しかしながら上記のような構成では、転写ドラムに用紙を巻き付ける必要があるため、転写ドラムの径が一定の大きさ以上必要であり、またその構造が非常に複雑で高精度が要求されるため、装置が大がかりで高価なものとなっていた。また葉巻や厚紙など腰の強い用紙は、転写ドラムに巻き付けることができないため使用できなかった。

【0018】一方、連続転写方式は、色数に対応した像形成位置を有しており、そこに用紙を次々と通過させればよいから、このような転写ドラムは不要であるが、この方式では感光体上に潜像を形成するためのレーザ光学系などの潜像形成手段が色の数に対応して複数個必要であり、構造が非常に複雑で高価であった。さらにまた、像形成位置が複数箇所あるため、各色の像形成部の相対的な位置ずれ、回転軸の偏心、各部の平行度のずれなどが直接色ずれに影響し高画質を安定に得ることが困難であった。特に潜像形成手段による潜像の各色間の位置合わせを正確に行う必要があり、特開平1-250970号公報にも示されているように、潜像形成手段である像露光系に相当の工夫と複雑な構成が必要であるという問題点があった。

【0019】さらに、中間転写材を用いる特開平2-212867号公報の例では、各色のトナー像を同一の感

(5)

7

光体上に形成するために、複数の現像器を単一の感光体の周辺に配置しなければならず、必然的に感光体の形状が大きくなり、また感光体を取り扱いにくいベルト形状になっている。また、各現像器をメンテナンス時に交換すると感光体の特性とのマッチング調整が必要であったり、感光体の交換時には各現像器との間での位置調整が必要であったため、各色現像器や感光体のメンテナンスも困難であった。

【0020】しかし中間転写方式は、複雑な光学系を必要としなく、また薬液や厚紙などの膜の強い用紙にも使用でき、また中間転写ベルトを使用するとフレキシブルなため、転写ドラム方式、連続転写方式に比べて、装置自体の小型化を可能に出来るメリットがある。

【0021】また、トナーは転写時に全て転写されるのが理想であるが、一部転写残りが生じる。いわゆる転写効率は100%でなく、一般的には75~90%程度である。この転写残りのトナーは感光体クリーニングの工程でクリーニングブレード等で掻き落とされて廃トナーとなる。

【0022】しかし、中間転写体を使用する構成では、トナーは感光体から中間転写体へ、さらに中間転写体から受像紙へと、少なくとも2回以上の転写工程を経ることになり、通常の1回転写の複写機では、例えば85%の転写効率があっても、2回の転写により、転写効率は72%にまで低下する。さらに1回転写で75%の転写効率であるものは56%と約半分のトナーが廃トナーとなってしまう、トナーのコストアップや、廃トナーボックスの容積をより大きなものとせねばならず、これでは装置の小型化が出来ない。転写効率の低下は長期連続使用中にトナーの流動性が変化することや、摩擦帯電性の変化による地かぶりの増加や転写抜けが要因と考えられる。

【0023】またカラー現像の場合は、中間転写体上で4色のトナー画像を重ねるためトナー層が厚くなり、トナー層がない、あるいは、薄いところとの圧力差が生じやすい。このため、トナーの凝集効果によって画像の一部が転写されずに穴となる“中抜け”現象が発生し易い。さらに、受像紙が詰まった場合のクリーニングを確実にを行うために、中間転写体にトナーの離型効果の高い材料を用いると、中抜けは顕著に現れ、画像の品位を著しく低下させてしまう。さらに、文字やラインなどではエッジ現像となっており、トナーがより多くなり、加圧によるトナー同士の凝集を起こし、中抜けがより顕著になる。特に高温高湿の環境下でより顕著に現れる。

【0024】また、後述する電子写真装置では、異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群を有し、その像形成ユニット全体が回転移動する構成である。さらに像形成ユニット、中間転写ユニット毎での交換が可能な構成であり、寿命が来て交換時期に来るとユニット毎の

8

交換でメンテナンスが容易に行え、電子写真カラープリンタにおいても白黒並みのメンテナンス性を得ることが可能となる。しかし像形成ユニット自体が公転するため、現像器内でのトナーが常に攪拌される状態となり、現像ローラや供給ローラからとの接触、離脱を繰り返すため、感光体へのダメージやフィルミングが生じやすくなるし、現像の初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと初期カブリを誘発する。また長期連続使用中にトナーの帯電性が低下するとトナー飛散が急増する。

10 【0025】トナーは、上記した課題に対し、総合的に満足するものでなければならない。

【0026】本発明は上記問題点に鑑み、非磁性一成分現像法において長期使用中においても安定した帯電性を付与でき、画像濃度を安定化すると共に、べた追随性の低下を防止できるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0027】また、オイル塗布しないオイルレス定着方式においても、高透光性と耐オフセット性を両立できると共に、画像濃度の安定性を得ることが出来るトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

20 【0028】また、高温下や低温下でも帯電性を維持でき、高べた画像や低地かぶりを維持できトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0029】また、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りを防止し、高転写効率が得られるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0030】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂と電荷制御剤と着色剤とからなるトナー母体に外添剤を外添処理して作成されるトナーであって、前記結着樹脂は少なくともポリエステル樹脂からなり、前記トナー母体が負帯電性を示し、前記外添剤が少なくとも正帯電性を有する疎水性シリカからなることを特徴とする。

30 【0031】また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂と電荷制御剤と着色剤とからなるトナー母体に外添剤を外添処理して作成されるトナーであって、前記結着樹脂は少なくともポリエステル樹脂からなり、前記トナー母体が負帯電性を示し、かつ前記外添剤が少なくとも正帯電性を有する疎水性シリカと負帯電性を有する疎水性シリカからなることを特徴とする。

40 【0032】また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも結着樹脂と電荷制御剤と着色剤とからなるトナー母体に外添剤を外添処理して作成されるトナーであって、前記結着樹脂は少なくともポリエステル樹脂からなり、前記トナー母体が負帯電性を示し、かつ前記外添剤が少なくとも正帯電性を有する疎水性シリカと低電気抵抗値を有する無機微粒子からなることを特徴とする。

50 【0033】さらに、本発明に係るトナーの構成は、ト

9

ナーの鉄粉との摩擦帯電によるブローオフ帯電量が $-0.5 \sim -40 \mu\text{C/g}$ である。

【0034】さらに、本発明に係るトナーの構成は、トナー母体の鉄粉との摩擦帯電によるブローオフ帯電量が $-1 \sim -50 \mu\text{C/g}$ を有し、かつ前記トナー母体に外添剤を外添してなるトナーの鉄粉との摩擦帯電によるブローオフ帯電量が $-0.5 \sim -40 \mu\text{C/g}$ である。

【0035】さらに、本発明に係るトナーの構成は、前記無機微粉末が、平均粒径 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が $0.1 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 、電気抵抗率が $10^9 \Omega\text{cm}$ 以下である酸化チタン微粉末、酸化アルミニウム微粉末、酸化ストロンチウム微粉末、酸化錫微粉末、酸化ジルコニア微粉末、酸化マグネシウム微粉末、酸化インジウム微粉末のうちの少なくとも1種類以上からなる金属酸化物微粉末である。

【0036】さらに、本発明に係るトナーの構成は、前記無機微粉末が、平均粒径 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積 $1 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ の酸化スズ・アンチモンの混合物で表面被覆処理された酸化チタン及び/または酸化シリカ微粉末からなる。

【0037】さらに、本発明に係るトナーの構成は、サリチル酸誘導体の金属塩、ベンジル酸誘導体の金属塩、フェニルボレイト4級アンモニウム塩のうちの1種類以上から構成される電荷制御剤を含有する。

【0038】さらに、本発明に係るトナーの構成は、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ のそれぞれの領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを、 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つの分子量極小ピークを有する構成である。

【0039】さらに、本発明に係るトナーの構成は、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ のそれぞれの領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを、 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つの分子量極小ピークを有する構成であり、かつ $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さを $H_a$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さを $H_b$ とすると、 $H_b/H_a$ が $0.15 \sim 0.90$ である。

【0040】さらに、本発明に係るトナーの構成は、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ のそれぞれの領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを、 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つの分子量極小ピークを有する構成であり、かつ $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さを $H_a$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さを $H_b$ 、前記分子量極小ピークの分子量分布の高さを $L_a$ とすると、 $(H_b - L$

10

$a) / (H_a - L_a)$ が $0.08 \sim 0.5$ である。

【0041】さらに、本発明に係るトナーの構成は、結着樹脂が、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $3 \times 10^5$ 以上の高分子量成分を結着樹脂に対し $0.5$ 重量部以上有するポリエステル樹脂を主成分とする。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明において、トナーの構成材料である結着樹脂、着色剤とその他必要に応じて添加される電荷制御剤、離型剤等の内添剤を予備混合で均一乾式混合し、そして熱により熔融混練して着色剤や内添剤を結着樹脂中に分散し、冷却後粉碎分級処理により所定の粒度分布とした着色微粒子であるトナー母体に、外添剤を外添混合処理することでトナーが作成される。

【0043】一成分現像においては、弾性又は剛性の現像ローラ上にゴムやメタル等の弾性ブレード等を一定の圧力により接触させ、トナーの薄層を形成して感光体と接触又は非接触により現像する構成である。そのため長期連続使用の際、画像濃度が低下する課題があった。

【0044】しかし、本形態のトナーにより長期連続使用しても画像濃度を安定して得ることが出来る。さらに、トナー溜めから供給されるトナーの供給量を現像ローラ上へ搬送する際の現像ローラ上のトナー搬送量を一定量に制御するため、ウレタン樹脂等からなるスポンジ状の供給ローラを現像ローラと接触させて具備する構成が取られる。これはトナーの搬送量を一定量に規制するために有効な手段である。しかし、長期連続使用中に現像ローラ上のトナーの搬送量が低下したり、べた黒画像を取った場合に現像ローラ周分は高濃度で現像されるが、その後の画像では現像ローラ上にトナーは搬送されずに濃度が急激に低下するベタ追従性が悪化する場合がある。現像ローラ上のトナーの帯電量を吸引式により測定すると帯電量が大きく低下していることが分かった。そのため電荷制御剤やシリカを増量して帯電量を上げる対策を試みたが逆に画像濃度はより低下する方向となった。さらに追求すると供給ローラ部のトナーの帯電量が大きく増加しており、つまり画像濃度の低下はトナーの帯電量が低下しているのではなく、現像ローラに供給される前の供給ローラ部においてチャージアップしており供給ローラから現像ローラへの供給能力が低下したためである。しかしトナーの帯電を下げるように材料組成を変えると現像器周辺のトナー飛散が増加してしまう。よってトナーの飛散を防ぎながら画像濃度を確保できる構成が必要になる。

【0045】そこで、トナー母体を負帯電性としその表面に外添処理される外添剤を正帯電性の疎水性シリカ、または正帯電性の疎水性シリカと負帯電性の疎水性シリカとを組み合わせる構成、さらには正帯電性の疎水性シリカと低電気抵抗値を有する無機微粉末とを組み合わせ

(7)

11

て使用することで解決できることを見出した。これは正帯電性シリカまたは低電気抵抗値を有する無機微粉末により供給ローラでのトナーの過帯電を抑えると共に、トナー母体と逆帯電性の外添剤を含有することでトナー飛散を抑えることが可能となる。さらに連続使用時の画像濃度を安定化でき、またべた追随性も良好なものとなる。

【0046】正帯電性シリカはアミノシランやアミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイルで処理される。さらに疎水性処理を高めるため、ヘキサメチルジシラザンやジメチルジクロロシラン、他のシリコーンオイルにより処理することが好ましい。例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイルのうちの少なくとも1種類以上で処理することが好ましい。

【0047】またシランカップリング処理剤としては、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等がある。シランカップリング剤処理は、微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、微粉体を溶媒中に分散させたシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等により処理される。

【0048】負帯電性シリカは、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル等のシリコーンオイルにより処理されたものが好適に使用される。

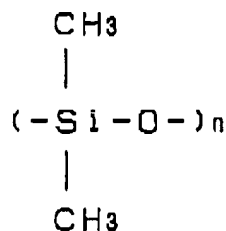
【0049】このときシリコーンオイルにより処理された正帯電性シリカ、負帯電シリカにおいて、有機溶剤により抽出されるポリジメチルシロキサン骨格を有する成分のシリカ中の含有量が2.5wt%以下であるシリカ微粉末を使用すること、さらにシリコーンオイルで処理又は被覆されたシリカを有するトナー中の有機溶剤により抽出されるポリジメチルシロキサン骨格を有する成分の含有量が0.09wt%以下であるトナーを使用することにより、種々のトナー粉体特性、現像特性を両立することが可能となる。

【0050】ポリジメチルシロキサンの骨格を有する成分とは、シリコーンオイル系の材料が有する主骨格であり、その構造式を化学式(化1)に示す。

【0051】

【化1】

12



(nは1以上の整数)

【0052】シリカはケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称されるシリカである。その表面に存在するシラノール基をシランカップリング剤やシリコーンオイル系の材料により処理、被覆し、耐湿性を向上させる。特にシリコーンオイル系の材料の処理により疎水性が向上し、耐久性、耐湿性がより向上する。また感光体や転写体へのフィルミングも抑制できる材料である。

【0053】有機感光体では、表面にスチルベンやヒドラゾン、トリフェニルアミン系化合物等の電荷輸送剤をポリカーボネート樹脂に分散させ、これを膜厚15~25μm程度に塗布している。しかし、本来ならフィルミングのしにくい材料でありながら、シリコーンオイル系の材料により処理、被覆したシリカを使用したトナーにおいて、感光体へのフィルミングが発生する現象が現われた。

【0054】これは有機感光体に使用しているポリカーボネート樹脂のような樹脂膜を有するものには親和性が強いいため、シリコーンオイル系の材料により処理、被覆したシリカを使用したトナーによって、感光体へのフィルミングが発生し、さらには転写ローラ、中間転写体へのフィルミングが発生したものと考えられる。この要因を追求すると、シリカにシリコーンオイル系の材料を処理する際にすべてシリカに反応や付着するのではなく、シリカ中に、例えばジメチルシリコーンオイルで処理した場合、そのジメチルシリコーンオイルの残留成分が残留しており、この残存量が感光体等へのフィルミングを誘発している影響が大きいことが判明できた。トナーの流動性が向上すると、感光体上の転写時の残留トナーのクリーニング性に負荷がかかりやすくなり、感光体や、中間転写体へのフィルミングがより発生しやすい構成となる。そのためトナー母体に対して、ポリジメチルシロキサンの骨格を有する成分の残存量を一定量以下としたシリカを添加することにより、フィルミングの発生を抑え、かつ現像性、耐久性を満足させることが可能となる。

【0055】さらにポリジメチルシロキサンの骨格を有する成分の残留分の少ないシリカの使用により定着時のトナー相互の融着を妨げられることなく、トナー表面を平滑に溶融することが可能となり、透光性、光沢性を妨



(8)

13

げることがなくなる。本構成の混練処理と組み合わせて使用することで高透光性、耐オフセット性を満足させることが可能となる。

【0056】また、現像ロール上に剛体又は弾性ブレードにより、トナーの薄層を均一に規制し摩擦帯電させて静電潜像を現像する現像方式では、現像スリーブやブレードを汚染させトナーの層形成にムラが生じ、画像欠陥を招くことがある。さらにはその残留成分がウレタン樹脂によりなる供給ローラの汚染により現像ローラ上にトナー層に筋が生じ易くなるのを防止できる。

【0057】しかしポリジメチルシロキサンを骨格を有する成分の残留分の少ないシリカを使用することにより、現像スリーブ上の層形成のムラや筋を抑えることが出来、さらには現像時のカブリや、長期連続使用時の濃度低下を防ぐことが可能となることを見出した。

【0058】ポリジメチルシロキサンの骨格を有する成分の残留量を一定量以下にするためには、例えば両末端にシラノール基を持たせた反応性の高いジメチルシロコンオイルにより、反応性を向上させることにより、米反応のポリジメチルシロキサンの骨格を有する成分の残留分が低減する。また、シリコンオイル系の材料の処理後溶剤で洗浄する方法、低沸点成分を熱風ブロー等の熱により飛ばす方法、高温槽内で処理する等により残留分を除去することが可能であるが、ポリジメチルシロキサンの骨格を有する成分の残留量を一定量以下にすることができれば、限定はしない。

【0059】処理はシリカ微粉末とシリコンオイル系の材料とをヘンシェルミキサ等の混合機により混合する方法や、シリカヘンシェルミキサ等の材料を噴霧する方法、溶剤にシリコンオイル系の材料を溶解或いは分散させた後、シリカ微粉末と混合した後、溶剤を除去して作成する方法等がある。シリカ100重量部に対して、シリコンオイル系の材料は0.1~8重量部配合されるのが好ましい。

【0060】残留成分量の測定方法について示す。シリカ粉末を精秤する(1g~2g)。そして、ポリジメチルシロキサンを溶かしやすい溶剤、例えば、クロロホルムを添加し、遠心分離する。このとき沈澱しにくいため、高回転で行う(例えば20000回転)。そして上清みを採取し、これを数回繰り返す。クロロホルムを蒸発乾燥する(室温にて送風乾燥)。重クロロホルム(CDCl<sub>3</sub>を1ml)を添加し、<sup>1</sup>H-NMRにて測定し、ポリジメチルシロキサンの同定を行う。ポリジメチルシロキサンのSi-CH<sub>3</sub>のHは0.5ppm付近にケミカルシフトを持っている。これはSiに直結したメチル基のHに非常に特徴的なピークであり、微的なピーク位置であり、他の化学構造を持つ有機物とは間違いなく区別できる。

【0061】定量する場合、前記定性の手順中の、重クロロホルム添加の際に内部標準1μlを添加(内部標準

14

とは、NMRピークが単純で、試料のピークとできるだけ重ならないもので、蒸気圧が高く、添加後の濃度に変化しにくいもので、例えば、DMFがある)する。

【0062】<sup>1</sup>H-NMR測定後、積分値によって定量する。このとき内部標準との相対比により、重クロロホルム1ml中のポリジメチルシロキサンのモル比を算出し、重量換算する。はじめに採取したシリカ粉末の量から、ポリジメチルシロキサンの含有量を計算する。

【0063】上記の方法により、10ppm程度までのポリジメチルシロキサンを定量することが可能である。他に同定法としては、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>29</sup>Si-NMRなどがある。

【0064】また、トナー粉末の場合も、前記シリカ粉末の場合とほぼ同様に分析を行う。まず、トナー粉末中のシリカの配合比にあわせて採取量を調節する。例えば、シリカ粉末の配合量が0.1wt%ならば50~100gのトナーを採取する。トナー中に常磁性金属(Fe, Niなど)が含まれている場合は、これを除去する。方法としては、難水和物にして沈澱させる、GPCなどで高分子量分のみを分離するなどがある。前記試料を前述と同様の手法で分析する。以上により定量化することが可能となる。

【0065】このときシリカは、窒素吸着によるBET比表面積は30~350m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカをトナー母体に外添処理する。より好ましい比表面積は50~300m<sup>2</sup>/g、さらに好ましくは80~250m<sup>2</sup>/gの範囲にあるのが好ましい。比表面積が30m<sup>2</sup>/gより小さくなるとトナーの流動性が向上せず、保存安定性が低下する。比表面積が350m<sup>2</sup>/gより大きくなると、シリカの凝集が悪化し、均一な外添処理が難しくなる。疎水性シリカはトナー母体粒子100重量部に当たり0.1~5重量部、好ましくは0.2~3重量部配合される。0.1重量部より小さい場合にはトナーの流動性が向上せず、5重量部より大きい場合には浮遊シリカが増加し、機内を汚染する。

【0066】また正帯電性シリカと負帯電性シリカの混合比率は100:0~55:45の割合で混合することが好ましい。より好ましくは95:5~60:40、さらに好ましくは90:10~65:35である。負帯電性シリカの割合が45を超えると過帯電が激しくなりべた追随性が悪化する。

【0067】シリカの帯電量はノンコートの方フェライトキャリアとの摩擦帯電のブローオフ法により測定したものである。25℃45%RHの環境下で、100mlのポリエチレン容器にキャリア50gとシリカ0.1gを混合し、縦回転にて100rpmの速度で5min、30min攪拌した後、0.3g採取し、窒素ガス0.2kg/cm<sup>2</sup>で60secブローした。

【0068】正帯電性シリカでは5min値が+100~+800μC/gで、30minの値が+50~+4

(9)

15

00  $\mu\text{C}/\text{g}$ であることが好ましい。30 minでの帯電量が5 minでの帯電量の40%以上を維持しているシリカが好ましい。低下率が大きいと長期連続使用中での帯電量の変化が大きく、一定の画像を維持できなくなる。

【0069】負帯電性シリカでは5 min値が-100~-800  $\mu\text{C}/\text{g}$ で、30 minの値が-50~-400  $\mu\text{C}/\text{g}$ であることが好ましい。高い帯電量のシリカでは少量の添加量で機能を発揮できる。

【0070】さらに低電気抵抗値を有する無機微粉末としては、平均粒径0.02~2  $\mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が0.1~100  $\text{m}^2/\text{g}$ 、電気抵抗率が $10^9 \Omega\text{cm}$ 以下である酸化チタン微粉末、酸化アルミニウム微粉末、酸化ストロンチウム微粉末、酸化錫微粉末、酸化ジルコニア微粉末、酸化マグネシウム微粉末、酸化インジウム微粉末のうちの少なくとも1種類以上からなる金属酸化物微粉末を外添加することにより、より特性が安定する。より好ましくは、平均粒径0.02~0.8  $\mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が1.0~85  $\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは、平均粒径0.02~0.1  $\mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が8~85  $\text{m}^2/\text{g}$ 、よりさらに好ましくは、平均粒径0.02~0.06  $\mu\text{m}$ 、窒素吸着によるBET比表面積が10~85  $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0071】連続長期使用中にトナーと供給ローラとの摩擦帯電が過帯電され、現像ローラ上のトナー搬送量の低下とべた追随性が悪化することを改善せしめ、その過帯電を防止して高画像濃度とべた追随性を維持できる効果が得られる。特にウレタン樹脂を使用した供給ローラにおいてより有効に作用する。

【0072】さらに転写性が改善されとともに、低温下での連続使用時の過帯電を防止でき、画像濃度の維持に効果が得られる。

【0073】平均粒径が0.02  $\mu\text{m}$ より小、窒素吸着によるBET比表面積が100  $\text{m}^2/\text{g}$ より大きくなると凝集性が強く、外添処理時の均一分散ができず、上記効果が発揮しない。電気抵抗率が $10^9 \Omega\text{cm}$ より大きくなると、上記効果が低下する。平均粒径が2  $\mu\text{m}$ より大、窒素吸着によるBET比表面積が0.1  $\text{m}^2/\text{g}$ より小さくなると、トナー母体からの脱離がひどくなり耐久性に影響を与えるし、感光体への損傷が大きくなる。

【0074】またさらに、窒素吸着によるBET比表面積1~200  $\text{m}^2/\text{g}$ の酸化スズ-アンチモンの混合物で表面被覆処理された酸化チタン及び/または酸化シリカ微粉末からなる金属酸化物微粉末を添加することにより、連続長期使用中にトナーと供給ローラとの摩擦帯電が過帯電され、トナーの現像ローラ上の搬送量の低下とべた追随性が悪化するため、その過帯電を防止して画像濃度を維持できべた追随性を改善できる効果が得られる。特にウレタン樹脂を使用した供給ローラにおいてよ

16

り有効に作用する。シリコンオイルにて疎水化処理することで、高温下での地カブリがより低減できる。

【0075】200  $\text{m}^2/\text{g}$ より大きい場合には混合処理が均一に行えず、1  $\text{m}^2/\text{g}$ より小さい場合にはトナーからの脱離が増大しトナーの耐久性を低下される。

【0076】トナー母体の帯電量が-1~-50  $\mu\text{C}/\text{g}$ を有することが好ましい。トナー母体の帯電量が-1  $\mu\text{C}/\text{g}$ より小さくなると地カブリが増大する。トナー母体の帯電量が-50  $\mu\text{C}/\text{g}$ より大きくなると画像濃度の低下が発生する。

【0077】さらにはトナー母体に外添剤を外添してなるトナーの帯電量が-0.5~-40  $\mu\text{C}/\text{g}$ であることが好ましい。トナーの帯電量が-0.5  $\mu\text{C}/\text{g}$ より小さくなると現像性が低下しカブリが増大する。トナーの帯電量が-40  $\mu\text{C}/\text{g}$ より大きくなると画像濃度が低下し、べた追随性が悪化する。

【0078】またトナー母体の帯電量よりもトナーの帯電量の方が小さいことが好ましい。長期使用中にトナーの流動性が低下したとき、現像ローラ上のトナーの搬送量が増大して解像度が低下する。このときトナーの帯電量がトナー母体の方を高くすることで帯電量を維持でき解像度の低下を防止できると共に、べた追随性も維持できる効果が得られる。

【0079】帯電量はノンコートフェライトキャリアとの摩擦帯電のブローオフ法により測定したものである。25℃45%RHの環境下で、100 mlのポリエチレン容器にキャリア97 gとトナー3 gを混合し、縦回転にて100 rpmの速度で5 min、30 min攪拌した後、0.3 g採取し、窒素ガス0.2  $\text{kg}/\text{cm}^2$ で60 secブローした。さらにデジタル高画質、高彩色再現性カラー化、さらに機器の小型化のため定着ローラにオフセット防止用のオイルを使用しないで高透光性と耐オフセット性の両立を図ることが望まれ、かつ現像性と両立を図る必要がある。

【0080】従来のカラートナーでは透光性を確保するため、高分子量成分の少ない分子量分布の狭いシャープメルトな結着樹脂を使用していた。この構成では透光性を確保できるが、オフセットが生じるため定着ローラにオイルを塗布する必要があるし、樹脂の耐久性が弱く寿命が短いと現像ローラやブレード、供給ローラのを汚染しやすい構造である。

【0081】そこで特定のシャープな分布を有する高分子量成分を具備することで、高透光性を確保できかつ定着オイルを必要とせずともオフセットを防止でき、かつローラ等を汚染せず長寿命化を図れるトナー構成を創出した。

【0082】具体的にはトナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ のそれぞれの領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを、 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ の領域に少な

(10)

17

くとも一つの分子量極小ピークを有する構成が好ましい。

【0083】さらには $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さを $H_a$ 、 $4 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さを $H_b$ とすると、 $H_b/H_a$ が0.15~0.90であることが好ましい。

【0084】さらには分子量極小ピークの分子量分布の高さを $L_a$ とすると、 $(H_b - L_a)/(H_a - L_a)$ が0.08~0.5であることが好ましい。

【0085】低分子量側に有するトナーの分子量分布の分子量極大ピークが $2 \times 10^3$ より小さくなると現像ローラやブレードへのトナーの融着が増大し、耐久性が悪化する。また結着樹脂内の内添剤の分散性が低下し地カブリの増大を招く。 $3 \times 10^4$ より大きくなると定着性が悪化し、透光性が低下する。

【0086】高分子量側に有するトナーの分子量分布の分子量極大ピークが $4 \times 10^4$ より小さくなると、耐オフセット性が低下し、保存安定性が悪化する。また現像ローラや供給ローラ、ブレードへのトナーの融着が増大し、耐久性が悪化する。 $7 \times 10^5$ より大きくなると粉砕性が低下し、生産効率の低下を招く。

【0087】分子量極小ピーク値が $2 \times 10^4$ より小さくなると混練時の分散性の低下を招き、地カブリの増大、耐久性の低下を招く。 $2 \times 10^5$ より大きくなると定着性が悪化し、透光性が低下する。

【0088】また $H_b/H_a$ が0.15より小さくなると耐オフセット性が悪化し、保存安定性も低下する。耐久性も悪化する。0.9より大きくなると粉砕性が悪化し、生産性が低下しコストアップにつながる。また $(H_b - L_a)/(H_a - L_a)$ が0.08より小さくなると現像時の耐久性が低下し、また現像スリーブや感光体へのフィルミングを助長する。0.5より大きくなると定着性が低下し、透光性も悪化する。

【0089】またトナー構成材料の主成分である結着樹脂のポリエステル分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 領域に少なくとも一つの分子量極大ピークが有し、 $3 \times 10^5$ 以上の超高分子量成分を結着樹脂に対し、0.5重量部以上有することが好ましい。

【0090】この構成により混練時の受けるせん断力により超高分子量成分が分子切断し、トナーの分子量を上記範囲に設定することにより、内添する顔料電荷制御剤等の分散性をより向上することが可能となり寿命の向上、画像濃度低下を防ぐことが可能となる。さらに高透光性を阻害する超高分子量成分を低分子量化でき、高透光性が確保できると共に低分子量化した超高分子量成分によりオフセットを防止できる。

【0091】上記したポリエステル樹脂の構成、トナーの構成により従来にない特性を発現することが可能となる。

18

【0092】オイルを用いない定着でカラートナーの高い透光性と耐オフセット性を両立させることが出来る。つまり従来にない超高分子量成分を付与した結着樹脂を従来以上の強い圧縮せん断力により、超高分子量成分を低分子量化しそれにより高透光性が発現し、さらにはこの低分子量化した超高分子量成分の存在により耐オフセット性も満足できる。また超高分子量成分を有するため、混練時に高いせん断力がかかるため、着色剤がより均一に分散させることが可能となり、より透光性が改良し、長寿命高耐久化、高画質、高彩色再現性が得られる。

【0093】本形態に好適に使用される結着樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸無水物等のカルボン酸成分との重合によって得られるポリエステル樹脂が好適に使用される。

【0094】2価カルボン酸又は低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示することが出来る。この中でフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。

【0095】3価以上のカルボン酸成分としては1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1~12)エステル等が挙げられる。

【0096】2価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、などのジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、及びそれらの混合物を例示することが出来る。この中でネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物が好ましい。

(11)

19

【0097】3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0098】さらに、ここで得られたポリエステル樹脂をイソシアネート化合物と反応させ、ウレタン変性ポリエステルとして用いることでより高特性が得られる。ウレタン変性ポリエステル樹脂は高粘弾性として耐オフセット性を有効に機能する材料である。しかしこれをカラートナーとして使用する際はその高粘弾性により定着画像の平滑性が劣化し、高透明性が得にくくなる。透明性を得るためにイソシアネート化合物のモル当量を減らすと、耐オフセット性が低下する。そのため本構成の混練処理と組み合わせて使用することで高透光性と耐オフセット性の両立を図ることが出来る。

【0099】用いられるイソシアネート化合物としてはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0100】ウレタン変性ポリエステル樹脂はポリエステル樹脂単独、またはポリエステル樹脂を含む溶液にポリイソシアネートを、温度5.0~15.0℃において一括または分割して投入し、同温度で数時間反応させることにより得られる。

【0101】用いられるイソシアネート化合物の量は、ウレタン変性前のポリエステル樹脂の水酸基1モル当量あたり0.3~0.99モル当量が好ましい。より好ましくは0.5~0.95モル当量が好ましい。0.3未満となると耐オフセット性が低下する。0.99より大きくなると粘度上昇が著しく攪拌が困難になる場合がある。

【0102】重合は公知の重縮合、溶液重縮合等を用いることが出来る。これによって耐塩ビマツト性やカラートナーの色材の色を損なうことなしに、良好なトナーを得ることができる。

【0103】多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、カルボキシル基数に対する水酸基数の割合(OH/COOH)で0.8~1.4が一般的である。

【0104】またポリエステル樹脂の酸価は1~100が好ましい。より好ましくは1~30である。1より小さいとワックスや電荷制御剤、顔料等の内添剤の分散性が低下する。100より大きくなると耐湿性が低下する。

20

【0105】樹脂の分子量は、数種の単分散ポリスチレンを標準サンプルとするGPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー) によって測定された値である。すなわち、温度25℃においてテトラヒドロフランを溶媒として毎分1mlの流速で流し、これに濃度0.5g/dlのテトラヒドロフラン試料溶液を、試料重量で10mg注入して測定した値である。測定条件は、対象試料の分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により得られる検量線における分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される条件である。

【0106】また、結着樹脂の軟化点は、島津製作所のフローテスタ (CFT500) により、1cm<sup>3</sup>の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながらプランジャーにより20kg/cm<sup>2</sup>の荷重を与え、直径1mmのノズルから押し出して、このプランジャーの降下量と昇温温度特性との関係から、その特性線の高さをhとしたとき、h/2に対する温度を軟化点(T<sub>m</sub>)、押し出した時の流出開始したときの温度を流出開始温度(T<sub>i</sub>)とした。

【0107】また樹脂のガラス転移点は示差走査熱量計を用い、100℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10℃/分で室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10℃/分で昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を言う。

【0108】DSCによる吸熱ピークの融点は、島津製作所の示差熱量分析計DSC-50を使用した。5℃/minで200℃まで昇温し、5分間保温10℃まで急冷後、1.5分間放置後5℃/minで昇温させ、吸熱(融解)ピークから求めた。セルに投入するサンプル量は10mg±2mgとした。

【0109】また本形態ではトナーの電荷制御の目的で結着樹脂に電荷制御剤を配合する。好ましい材料としてはサリチル酸誘導体の金属塩、ベンジル酸誘導体の金属塩、フェニルボレイト4級アンモニウム塩が好適に使用される。金属は亜鉛、ニッケル、銅、クロムが好適である。添加量は結着樹脂100重量部に対し、0.5~5重量部が好ましい。より好ましくは1~4重量部、さらに好ましくは3~4重量部である。

【0110】本形態に使用される顔料としては、カーボンブラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、アゾ染料の金属錯体、C. I. ピグメント・イエロー1, 3, 74, 97, 98等のアセト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料、C. I. ピグメント・イエロー12, 13, 14, 17等のアセト酢酸アリールアミド系ジスアゾ黄色顔料、C. I. ソルベントイエロー19, 77, 79, C. I. ディスパース・イエロー164, C. I. ピグメント・レッド48, 49:1, 53:1, 57, 57:1, 81, 122, 5等の赤色顔料、C. I. ソルベント・レッド49, 52, 58, 8等の赤色

(12)

21

染料、C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3 等のフクロシアニン及びその誘導体の青色染料が 1 種又は 2 種類以上で配合される。添加量は結着樹脂 100 重量部に対し、3~8 重量部が好ましい。

【0111】高解像度化の目的としてトナー粒径をより小粒径化、よりシャープな粒度分布化が要求される。しかし、小粒径化が進み、微細に粉碎された小粒径トナーが増加すると、供給ローラでのトナーのチャージアップが高くなり、そのため長期連続使用において現像ローラへの搬送量の低下がより悪化する。また現像ローラ上でトナー層を薄層に形成する際にローラの汚染がよりひどくなる。さらには長期使用中に現像器内のトナーの粒度分布に変動が生じ、画質が維持できないことが生じる。さらには転写効率の低下や、現像ローラ上のトナーの均一な層の形成が困難になる。

【0112】そこで、トナーを小粒径化し、かつ変動係数による分布幅を一定値以内としたときに、本構成の外添剤、結着樹脂を使用することで小粒径トナーに対してもより好適に特性を長期間安定化することが出来る。

【0113】体積平均粒径は 3~10  $\mu\text{m}$  で、好ましくは 4~10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 5~8  $\mu\text{m}$  である。10  $\mu\text{m}$  より大きい場合には解像度が低下し高画質が得られない。3  $\mu\text{m}$  より小さい場合にはトナーの凝集が強くなり地カブリが増大する。

【0114】また体積粒径分布の変動係数が 15~35%、個数粒径分布の変動係数が 20~40% であることが好ましい。より好ましくは、体積粒径分布の変動係数が 15~30%、個数粒径分布の変動係数が 20~35%、さらに好ましくは、体積粒径分布の変動係数が 15~25%、個数粒径分布の変動係数が 20~30% である。

【0115】変動係数とはトナーの粒径における標準偏差を平均粒径で割ったものである。コールターカウンタ（コールター社）を使用して測定した粒子径をもとにしたものである。標準偏差は、 $n$  個の粒子系の測定を行なった時の、各測定値の平均値からの差の 2 乗を  $(n-1)$  で割った値の平方根であらわされる。つまり変動係数とは粒度分布の広がり具合をあわらしたもので、体積粒径分布の変動係数が 15% 未満、又は個数粒径分布の変動係数が 20% 未満となると、生産的に困難であり、コストアップの要因となる。体積粒径分布の変動係数が 35% より大、または個数粒径分布の変動係数が 40% より大きくなると、粒度分布がブロードとなるとトナーの凝集性が強くなり、感光体へのフィルミングが発生しやすくなる。

【0116】また本形態では磁性体を添加して磁性トナーとすることも可能である。磁性体微粉末は鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、マグネタイトなどの強磁性体を示す金属、合金またはこれらの金属を含む化合物が好適に用いられる。磁性体微粉末の形状は球形状又は八面

22

体形状のものが好ましい。そして平均粒径が 0.02~2.0  $\mu\text{m}$  でかつ 25% 残留径 D<sub>25</sub> と 75% 残留径 D<sub>75</sub> の比 D<sub>25</sub>/D<sub>75</sub> が 1.3~1.7 の範囲内であり、窒素吸着による BET 比表面積は 0.5~80  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、電気抵抗が  $10^2 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、バルク密度が 0.3~0.9  $\text{g}/\text{cc}$  かつ圧縮率は 30~80% であり、アミノ油吸油量が 10~30 ( $\text{ml}/100 \text{g}$ ) であり、残留磁化が 5~20  $\text{emu}/\text{g}$ 、飽和磁化が 40~80  $\text{emu}/\text{g}$  である磁性体微粉末からなる金属酸化物微粉末をトナーに添加することで、より帯電性を安定化でき、廃トナーリサイクル性を向上できるとともに、転写性が改善される。特に廃トナーリサイクル時の帯電の安定化、フィルミングの防止、低温下での連続使用時の帯電の維持性に効果がある。

【0117】磁性体微粉末の平均粒径は 0.02~2.0  $\mu\text{m}$ 、かつ D<sub>25</sub>/D<sub>75</sub> が 1.3~1.7 であることが好ましい。好ましくは平均粒径が 0.05~1.0  $\mu\text{m}$ 、比 D<sub>25</sub>/D<sub>75</sub> が 1.3~1.6、更に好ましくは平均粒径が 0.05~0.5  $\mu\text{m}$ 、比 D<sub>25</sub>/D<sub>75</sub> が 1.3~1.5 である。

【0118】磁性体微粉末の粒径が 0.02  $\mu\text{m}$  より小、または比 D<sub>25</sub>/D<sub>75</sub> が 1.3 より小さい場合には、小粒径粒子の割合が高くなり凝集性が強く、混合時の分散性が向上せず、添加の効果が発揮できない。磁性体微粉末の粒径が 2.0  $\mu\text{m}$  より大、または比 D<sub>25</sub>/D<sub>75</sub> が 1.7 より大きい場合には、大粒径粒子の割合が高くなるとともに、粒度分布の幅が広くなり、大粒径粒子の割合、小粒径粒子の割合がともに多くなり、分散性が上がらず、画質不良が発生したり、感光体への傷等が増大する。走査型電子顕微鏡にて写真を撮影し、無作為に 100 粒子を選択し、その粒子径を測定した。

【0119】磁性体微粉末の窒素吸着による BET 比表面積は 0.5~80  $\text{m}^2/\text{g}$  であることが好ましい。より好ましくは 2~60  $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは 10~60  $\text{m}^2/\text{g}$ 、よりさらに好ましくは、18~60  $\text{m}^2/\text{g}$  範囲にあるものがより好ましい。0.5  $\text{m}^2/\text{g}$  より小さくなるとトナーからの離脱が起こり、混練性が低下することともに、超高分子量成分の低分子量化を妨げる。80  $\text{m}^2/\text{g}$  より大きくなると粒子の凝集が強くなり混合時の分散が不均一となり、現像性、トナー濃度制御安定性に対する効果が得にくい。BET 比表面積は島津製作所製 Flow Sorb II 2300 を使用して測定した。

【0120】磁性体微粉末の抵抗は  $10^2 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  のものが好ましい。好ましくは  $10^5 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは  $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  のものが好ましい。低抵抗の粉体では高温下において帯電量の低下が大きく、カブリトナー飛散が増大する。高抵抗になると高温低温下での過帯電を抑制する効果が弱くなる。

【0121】体積電気抵抗の測定は、底面が内径 20  $\text{mm}$

(13)

23

mの電極からなり、側壁が絶縁材料からなる円筒状容器に1mlの磁性粒子材料を入れた後、被検材料の上に直径20mm弱で重さ100gの電極板を乗せ、1時間放置した後、両電極間に100Vの直流電圧を印加して、印加後1分後の電流値を測定して算出した。

【0122】磁性体微粉末のバルク密度が0.3~0.9g/ccで、かつ圧縮率は30~80%が好ましい。より好ましくはバルク密度が0.4~0.9g/ccで、かつ圧縮率は40~70%が好ましい。更に好ましくはバルク密度が0.5~0.9g/ccで、かつ圧縮率は45~65%が好ましい。バルク密度が0.9g/ccより大、圧縮率が30%より小さくなると、高湿下に放置すると現像剤自体の密度が詰まりやすくなり、逆に高湿下でのトナー濃度制御が不安定になり、オーバートナーに走る。バルク密度が0.3g/ccより小、圧縮率が80%より大きくなると、粒子の凝集が大きくなり、均一な混合を妨げる結果となり、高温低湿下での過常電の抑制効果がなくなる。バルク密度、圧縮率はホソカワミクロン社製パウダーテスタにて測定した。圧縮率はゆるみ比重であるバルク密度とタップ密度との差をタップ密度で割ったものに100をかけたものである。磁性体微粉末は解砕処理されることも好ましい。高速回転子を具備している機械式粉碎機や、加圧ローラを具備している加圧分散機によって行われるのが好ましい。磁性体微粉末のアミノ油吸油量が10~30(ml/100g)になるものが好ましい。上記した圧縮度、バルク密度と同様な効果が得られる。JISK5101-1978にて測定した値である。

【0123】また、1-(kOe)の磁界の下で、磁性体微粉末の残留磁化が5~20emu/g、飽和磁化が40~80emu/gであることが好ましい。この微粉末を添加することで、特に高湿下での感光体上のカブリ低減に効果があることが判明した。感光体にカブリとして付着するトナーが磁性体添加によりトナー表面に磁性体微粉末の秘立状態になり、これによるかきとり効果により回収され、カブリが低減されるものと思われる。

【0124】トナーに添加される磁性体微粉末の表面をチタン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アクリルシランカップリング剤、又はアミノシランカップリング剤により表面処理されることも好ましい。例えばイソプロピルトリスステアロイルチタネート、テトラブトキシチタン、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシセデートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリ

24

ルイソステアロイルチタネート等のチタネート系カップリング剤、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプチプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのアクリルシランカップリング剤や、β-エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランのエポキシシランカップリング剤、N-βアミノエチルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-βアミノエチルγ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランのアミノシランカップリング剤が表面処理される。例えば、磁性体に気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理、又は磁性体を溶媒中に分散させシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法等一般に知られた方法で処理することが出来る。磁性体のトナーへの添加量は20~70wt%が好適である。

【0125】トナーに外添加される金属酸化物微粉末及び/又は金属酸塩微粉末の添加量がトナー母体100重量部に対し0.1~5重量部が好ましい。0.1より小さい場合には機能が発揮されず、5より大きい場合には耐湿性が悪化する。

【0126】像担持体の表面に形成されたトナー画像を、前記像担持体の表面に無端状の中間転写体の表面を当接させて当該表面に前記トナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返し実行され、この後、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により前記中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる二次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備する電子写真装置に好適に使用される。

【0127】本形態のトナーの外添剤の構成、結着樹脂の構成を使用することで、トナーの現像器内での帯電性の安定化が得られ、均一な帯電性を有し、地カブリが少なく転写時の中抜けを防止できるとともに高転写効率を得ることが可能となる。転写紙の不要トナー粒子による汚染を防止することができる。また、転写体表面へのトナーや遊離したシリカのフィルムリングも防止できるので、転写体表面から感光体表面へトナーや遊離したシリカ再転写することにより生ずる画像欠陥も防止することができる。小粒径トナーに対してより好適に特性を安定

(14)

25

化することが出来る。

【0128】また、回転する感光体とそれぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え前記感光体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群から構成され、像形成ユニット群全体を回転移動させ、感光体上に形成した異なる色のトナー像を転写材上に位置を合わせて重ねて転写してカラー像を形成するカラー電子写真装置に好適に使用される。

【0129】像形成ユニットは感光体や現像ローラが自転しながら、ユニット全体が公転する構成のため、現像器内ではトナーが一時的に現像ローラや供給ローラとも接触、離脱する状況が発生し、現像初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと、地カブリの原因となる。その分散不良の偏在した顔料や電荷制御剤が存在したトナーでは帯電立ち上がり性が悪化する傾向にある。

【0130】また、像形成ユニットが回転することによりトナーが上下に激しく移動するためシール部分からのトナーのこぼれが発生しやすく、そのためシール部分ではよりシールを強化する必要があり、融着現象が発生し、それが塊となって黒筋、白筋の画像ノイズの原因となる。

【0131】感光体上からクリーニングされ、感光体上から離れた廃トナーが再度感光体に一時的に繰返し付着する状況が必ず発生する。その廃トナーが感光体と再度繰返し接触することで像担持体へのフィルミングが著しく発生しやすくなり、感光体の寿命低下の要因となる。

【0132】そこで本形態の外添剤の構成、結着樹脂の構成を使用することで、内添剤が均一に分散され、トナーの均一な帯電性が得られ、帯電立ち上がり性が良好となり、現像初期の地カブリの発生は皆無である。また超高分子量成分の存在やフィルミングの発生の防止できる外添剤の使用により融着の発生を防止でき、長期安定した現像特性を得ることが可能となる。

【0133】トナーは予備混合処理、熔融混練処理、粉碎分級処理、外添処理の工程を経て作成される。

【0134】予備混合処理は、結着樹脂とこれに分散させるべき添加剤を攪拌羽根を具備したミキサなどにより均一分散する処理である。ミキサとしては、スーパーミキサ（川田製作所製）、ヘンシェルミキサ（三井三池工業製）、PSミキサ（神鋼パンテック製）、レーディグミキサ等の公知のミキサを使用する。

【0135】図4にトナー熔融混練処理の概略斜視図を、図5に平面図、図6に正面図、図7に側面図を示す。601は原料の供給機、602はロール（RL1）、603はロール（RL2）、604はロール（RL1）上に巻きついたトナーの熔融膜、602-1はロール（RL1）の前半部、602-2はロール（RL2）の後半部、605はロール（RL1）の前半部60

26

2-1を加熱するための熱媒体の流入口、606はロール（RL1）の前半部602-1を加熱した熱媒体の流出口、607はロール（RL1）の後半部602-2を加熱するための熱媒体の流入口、608はロール（RL1）の後半部602-2を加熱した熱媒体の流出口、609はロール（RL2）603を加熱又は冷却するための熱媒体の流入口、610はロール（RL2）603を加熱又は冷却した熱媒体の流出口、611はロール表面のスパイラル状の溝で深さは2～10mm程度、612はロール間で形成されるトナー溜りである。定量供給機から原料はロール（RL1）602-1側の右側端部から投入される。ロール（RL1）602-1の熱とロール（RL2）603との圧縮せん断力により樹脂が溶融し、ロール（RL1）602-1に巻付くようになる。その状態がロール（RL1）602-2の左端にまで広がり、ロール（RL1）602-1よりも低い温度で加熱されたロール（RL2）602-2から剥離される。なお、上記の処理中、ロール603は室温以下に冷却される。ロール（RL1）602とロール（RL2）603のクリアランスは0～0.1mmである。原料投入量は10kg/hである。

【0136】そして得られたトナー塊を、カッターミルなどで粗粉碎し、その後ジェットミル粉碎（例えばIDS粉碎機、日本ニューマティック工業）などで細かく粉碎し、さらに必要に応じて気流式分級機で微粉粒子をカットして、所望の粒度分布のトナー粒子（トナー母体粒子）を得るものである。機械式による粉碎、分級も可能であり、これには、例えば、固定したステータに対して回転するローラとの微小な空隙にトナーを投入して粉碎するクリプトロン粉碎機（川崎重工業）やターボミル（ターボ工業）などが使用される。この分級処理により一般に5～12μmの範囲、好ましくは5～9μmの範囲の体積平均粒子径を有するトナー粒子（トナー母体粒子）を所得する。

【0137】外添処理は、前記分級により得られたトナー粒子（トナー母体粒子）にシリカなどの外添剤を混合する処理である。これにはヘンシェルミキサ、スーパーミキサなどの公知のミキサが使用される。

【0138】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0139】（表1）に実施例で使用する結着樹脂の単量体組成、諸特性を示す。

【0140】

【表1】

50

(15)

27

接着樹脂	PES1	PES2	PES3	PES4
ビスフェノールA エチレンオキサイド 付加物(wt%)	53.5	55.5	57.5	52.5
イソフタル酸(wt%)	43	40	37	47.5
ジフェニルメタン 4,4'-ジイソシアネート (wt%)	3.5	4.5	5.5	
ジイソシアネートの モル数の比	0.9	0.95	0.98	
MwR( $\times 10^4$ )	6.4	10.2	5.7	1.4
MzR( $\times 10^4$ )	97.5	97.5	40.5	7.4
MwR/MzR	20	31.4	18.7	6.3
MzR/MwR	270.4	936.6	119.1	32.4
T <sub>g</sub> l	59	59	55.5	59
T <sub>m</sub> l	118	117	111	100
Ti	101	108	95	85

28

【0141】514口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計、及び攪拌装置を付し、所定量のジカルボン酸、ジオールを仕込みフラスコ内に窒素を導入しながら内温240℃で脱水重合を行ってポリエステル樹脂を得た。その後、内温を140℃まで冷却した後、キシレンを投入して、ポリエステル樹脂のキシレン溶液を得、この固形分100重量部に対して、所定量のジイソシアネートを加えて4時間反応させ、溶解粘度が経時的に変化しなくなったことを確認した後、フラスコに真空脱溶剤装置を付し、高温減圧下にキシレンを留去して、ウレタン変性ポリエステル樹脂を得た。

【0142】(表2)に図4～図7に示した混練装置で行った処理の条件を示す。

【0143】

【表2】

条件	Trj1	Trk1	Tr2	Rw1/Rw2	Hrt1
Q-1	75	30	20	1.25	108
Q-2	70	25	20	1.88	102
Q-3	65	25	15	2.0	98

【0144】Trj1(℃)はロール(RL1)の前半部の表面温度、Trk1(℃)はロール(RL1)の後半部の表面温度、Tr2(℃)はロール(RL2)の表面温度、Rw1はロール(RL1)の回転数、Rw2はロール(RL2)の回転数、Hrt1(℃)はトナー材料が溶融しロール(RL1)の表面に形成した膜の表面温\*

\*度を示す。

【0145】(表3)に本実施例で使用した疎水性シリカを示す。ポリジメチルシロキサン残留成分量も示す。

【0146】

【表3】

疎水性 シリカ	材料	BET値 ( $m^2/g$ )	残留成分量 (wt%)	帯電量 (5min値)	帯電量 (30min値)
SG1	アモ/変性シリコンオイルで 処理されたシリカ	140	0.05	+308	+193
SG2	末端にシラノール基を持たせた ジメチルシリコンオイルで 処理されたシリカ	100	0.1	-480	-360
SG3	ジメチルシリコンオイルで 処理されたシリカ	80	3.0	-430	-155

【0147】シリカは、シリカ微粉末100gを、シリコンオイル5gをトルエン1lに溶かした溶液中に分散させ、スプレードライニングして疎水化処理を行った。SG-1はベンゼン溶剤で洗浄した。SG-2は、両末端にシラノール基を持たせた反応性の高いジメチルシリコンオイルを使用した。SG-3は何も処理は施\*

※さなかった。

【0148】(表4)に本実施例で使用した金属酸化物微粉末又は金属酸塩微粉末を使用示す。

【0149】

【表4】

無機微粉末	材料	平均粒径 ( $\mu m$ )	BET値 ( $m^2/g$ )
G1	酸化チタン	0.05	40.5
G2	酸化ジルコニア	0.2	6.5
G3	酸化インジウム	0.1	10.5
G4	酸化銅-アンチモンで表面被覆 処理された酸化シリカ	0.2	43.2

【0150】(表5)に本実施例で使用した電荷制御剤を示す。

【0151】

【表5】



(16)

29

30

素材No.	組成	材料
CCA1	Cr合金アゾ染料	S34(オリエント化学社製)
CCA2	サリチル酸誘導体の金属塩	E-84(オリエント化学社製)
CCA3	ベンジル酸誘導体の金属塩	LR147(日本カーリット社製)

【0152】(表6)に本実施例で使用した顔料を示す。

【0153】

【表6】

素材No.	組成
CM	マゼンタ顔料:ピグメント・レッド57:1
CC	シアン顔料:ピグメント・ブルー16:3
CY	イエロー顔料:ピグメント・イエロー12
BK	カーボンブラックMA100A(三菱化学社製)

【0154】(表7)に本実施例で使用したトナー母体材料組成を示す。それぞれのトナーの重量平均粒径は6~7 $\mu$ m、体積粒径分布の変動係数が20~25%、個数粒径分布の変動係数が25~30%となるように試作した。帯電量は攪拌時間30minのものを記載した。

【0155】

【表7】

トナー母体 No.	結着樹脂	電荷制御剤	顔料	混練条件	帯電量 ( $\mu$ C/g)
A1	PES1	CCA1(1)	BK(5)	Q1	-35
A2	PES2	CCA2(2)	CM(5)	Q2	-28
A3	PES3	CCA3(2)	CM(5)	Q3	-29
A4	PES1	CCA2(3)	CY(5)	Q1	-38
A5	PES2	CCA2(4)	CC(5)	Q2	-35
A6	PES3	CCA2(3) CCA3(1)	CM(5)	Q3	-35
C1	PES4	CCA2(5)	CM(5)	Q1	-40

【0156】顔料、電荷制御剤の配合量比は結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比を括弧内に示す。

【0157】(表8)にトナー母体に外添剤を外添処理したトナーの組成を示す。

【0158】外添剤はトナー母体100重量部に対する\*

\*配合量(重量部)を示している。外添処理はFM20Bにおいて、攪拌羽根ZOSO型、回転数2000rpm、処理時間5min、投入量1kgで行った。帯電量は攪拌時間5minと30minのものを記載した。

【0159】

【表8】

トナー No.	トナー母体No.	シリカ①	シリカ②	無機微粉率	帯電量 ( $\mu$ C/g) 5min	帯電量 ( $\mu$ C/g) 30min	帯電量 ( $\mu$ C/g)
Aa1	A1	SG1(1)			-25	-20	-35
Aa2	A2	SG1(0.8)	SG2(0.2)		-28	-18	-28
Aa3	A3	SG1(0.5)	SG2(0.2)	SG1(0.7)	-7	-5	-29
Aa4	A4	SG1(0.7)		SG2(0.5)	-10	-12	-38
Aa5	A5	SG1(1)		SG4(0.5)	-15	-14	-35
Aa6	A6	SG1(0.8)	SG2(0.8)	SG4(0.5)	-10	-8	-35
Ca1	C1	SG3(1.5)			-45	-30	-10

【0160】(表9)に本実施例で混練処理を施したときの分子量特性を示す。MLは分子量分布において低分子量側の分子量極大ピーク値を、MHは高分子量側の分子量極大ピーク値を、MVは分子量極小ピーク値を示す。

S<sub>m</sub>はH<sub>b</sub>/H<sub>a</sub>を、S<sub>n</sub>は(H<sub>b</sub>-L<sub>a</sub>)/(H<sub>a</sub>-L<sub>a</sub>)を示す。

【0161】

【表9】

トナー母体 No.	ML ( $\times 10^4$ )	MH ( $\times 10^4$ )	MV ( $\times 10^4$ )	S <sub>m</sub>	S <sub>n</sub>
A4	0.7	13.1	8.8	0.4	0.17
A2	0.75	18	8.5	0.37	0.17
A3	1	9	5.5	0.73	0.18
C1	0.46	8.9	5.8	0.24	0.03

(17)

31

【0162】また図8に分子量分布特性を示す。図中の太線はトナーAa4、細線は結着樹脂PES1の分子量分布特性を示す。結着樹脂PES1の $3 \times 10^5$ 付近以上の超高分子量成分が、混練によりトナーAa4ではそれが分子切断され、高分子成分側に急峻なピークとなって現れていることが分かる。つまり透光性を阻害している成分が切断によりなくなり、高分子側に急峻なピークとなってあらわれ、これが透光性を阻害せずに耐オフセット性を維持させている要因である。

【0163】(実施例1)図1は本実施例で使用したフルカラー画像形成用の電子写真装置の構成を示す断面図である。図1において、1はカラー電子写真プリンタの外装筐で、図中の右端面側が前面である。1Aはプリンタ前面板であり、この前面板1Aはプリンタ外装筐1に対して下辺側のヒンジ軸1Bを中心に点線表示のように倒し開き操作、実線表示のように起こし閉じ操作自由である。プリンタ内に対する中間転写ベルトユニット2の着脱操作や紙詰まり時などのプリンタ内部点検保守等は前面板1Aを倒し開いてプリンタ内部を大きく解放することにより行われる。この中間転写ベルトユニット2の着脱動作は、感光体の回転軸母線方向に対し垂直方向になるように設計されている。

【0164】中間転写ベルトユニット2の構成を図2に示す。中間転写ベルトユニット2はユニットハウジング2aに、中間転写ベルト3、導電性弾性体よりなる第1転写ローラ4、アルミローラよりなる第2転写ローラ5、中間転写ベルト3の張力を調整するテンションローラ6、中間転写ベルト3上に残ったトナー像をクリーニングするベルトクリーナローラ7、クリーニングローラ7上に回収したトナーをかきおとすスクレーパ8、回収したトナーを溜めおく廃トナー溜め9aおよび9b、中間転写ベルト3の位置を検出する位置検出器10を内包している。この中間転写ベルトユニット2は、図1に示されているように、プリンタ前面板1Aを点線のように倒し開いてプリンタ外装筐1内の所定の収納部に対して着脱自在である。

【0165】中間転写ベルト3は、絶縁性樹脂中に導電性のフィラーを混練して押出機にてフィルム化して用いる。本実施例では、絶縁性樹脂としてポリカーボネート樹脂(たとえば三菱ガス化学製、ユーピロンZ300)95重量部に、導電性カーボン(たとえばケッチェンブラック)5重量部を加えてフィルム化したものを用いた。また、表面に弗素樹脂をコートした。フィルムの厚みは約 $350 \mu\text{m}$ 、抵抗は約 $10^7 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。ここで、中間転写ベルト3としてポリカーボネート樹脂に導電性フィラーを混練し、これをフィルム化したものを用いているのは、中間転写ベルト3の長期使用による弛みや、電荷の蓄積を有効に防止できるようにするためであり、また、表面を弗素樹脂でコートしているのは、長期使用による中間転写ベルト表面へのトナーフィ

32

ルミングを有効に防止できるようにするためである。

【0166】この中間転写ベルト3を、厚さ $100 \mu\text{m}$ のエンドレスベルト状の半導電性のウレタンを基材としたフィルムよりなり、周囲に $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有するように低抵抗処理をしたウレタンフォームを成形した第1転写ローラ4、第2転写ローラ5およびテンションローラ6に巻回し、矢印方向に移動可能に構成する。ここで、中間転写ベルト3の周長は、最大用紙サイズであるA4用紙の長手方向の長さ(298mm)に、後述する感光体ドラム(直径30mm)の周長の半分より若干長い長さ(62mm)を足した360mmに設定している。

【0167】中間転写ベルトユニット2がプリンタ本体に装着されたときには、第1転写ローラ4は、中間転写ベルト3を介して感光体11(図2に図示)に約1.0kgの力で圧接され、また、第2転写ローラ5は、中間転写ベルト3を介して上記の第1転写ローラ4と同様の構成の第3転写ローラ12(図2に図示)に圧接される。この第3転写ローラ12は中間転写ベルト3に従動回転可能に構成している。

【0168】クリーナローラ7は、中間転写ベルト3を清掃するベルトクリーナ部のローラである。これは、金属性のローラにトナーを静電的に吸引する交流電圧を印加する構成である。なお、このクリーナローラ7はゴムブレードや電圧を印加した導電性ファブラスシであってもよい。

【0169】図1において、プリンタ中央には黒、シアン、マゼンタ、イエロの各色用の4組の扇型をした像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cが像形成ユニット群18を構成し、図のように円環状に配置されている。各像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cは、プリンタ上面板1Cをヒンジ軸1Dを中心に開いて像形成ユニット群18の所定の位置に着脱自在である。像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cはプリンタ内に正規に装着されることにより、像形成ユニット側とプリンタ側の両者側の機械的駆動系統・電気回路系統が相互カップリング部材(不図示)を介して結合して機械的・電氣的に一体化する。

【0170】円環状に配置されている像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは支持体(図示せず)に支持されており、全体として移動手段である移動モータ19に駆動され、固定されて回転しない円筒状の軸20の周りに回転移動可能に構成されている。各像形成ユニットは、回転移動によって順次前述の中間転写ベルト3を支持する第2転写ローラ4に対向した像形成位置21に位置することができる。像形成位置21は信号光22による露光位置でもある。

【0171】各像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは、中に入れた現像剤を除きそれぞれ同じ構成部材よりなるので、説明を簡略化するため黒用の像形

(18)

33

成ユニット17Bkについて図3にて説明し、他色用のユニットの説明については省略する。

【0172】30はシリコン樹脂からなる現像ローラで、硬度60度厚さ3mmである。31はウレタン樹脂からなるスポンジ状の供給ローラで、現像ローラ30との食い込み量は0.5mm、28BKは黒トナー、32は金属のトナー層規制ブレード、24は帯電ローラ、34はクリーナ部、27は廃トナー、33は電源発生装置である。現像ローラ30と感光体11とはバネ圧800gで接触させている。トナーは供給ローラ31により現像ローラ30に送られ、層規制ブレード32により現像ローラ上に薄層が形成される。

【0173】35はプリンタ外装1内の下側に配設したレーザビームスキャナ部であり、図示しない半導体レーザ、スキャナモータ35a、ポリゴンミラー35b、レンズ系35cなどから構成されている。このレーザビームスキャナ部35からの画像情報の時系列電気画素信号に対応した画素レーザ信号光22は、像形成ユニット17Bkと17Yの間に形成された光路窓36を通過して、軸20の一部に開けられた窓37を通過して軸20内の固定されたミラー38に入射し、反射されて像形成位置21にある像形成ユニット17Bkの露光窓25から像形成ユニット17Bk内にほぼ水平に進入し、像形成ユニット内に上下に配設されている現像剤溜め26とクリーナ部34との間の通路を通過して感光体11の左側面の露光部に入射し母線方向に走査露光される。

【0174】ここで光路窓36からミラー38までの光路は両隣の像形成ユニット17Bkと17Yとのユニット間の隙間を利用しているため、像形成ユニット群18には無駄になる空間がほとんど無い。また、ミラー38は像形成ユニット群18の中央部に設けられているため、固定された単一のミラーで構成することができ、シンプルでかつ位置合わせなどが容易な構成である。

【0175】12はプリンタ前面板1Aの内側で紙給送ローラ39の上方に配設した第3転写ローラであり、中間転写ベルト3と第3転写ローラ12との圧接されたニップ部には、プリンタ前面板1Aの下部に設けた紙給送ローラ39により用紙が送られてくるように用紙搬送路が形成されている。

【0176】40はプリンタ前面板1Aの下辺側に外方に突出させて設けた給紙カセットであり、複数の紙Sを同時にセットできる。41aと41bとは紙搬送タイミングローラ、42a・42bはプリンタの内側上部に設けた定着ローラ対、43は第3転写ローラ12と定着ローラ対42a・42b間に設けた紙ガイド板、44a・44bは定着ローラ対42a・42bの紙出口側に配設した紙排出ローラ対、47は定着ローラ42aのクリーニングローラである。

【0177】定着器は内部に加熱手段を有するアルミニウム又はステンレスからなる中空ローラと弾性層と

34

フッ素樹脂チューブからなる加熱ローラと、加圧ローラからなる。最外層のフッ素樹脂チューブは厚さが1~100μm、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体、又はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロエチレンとの共重合体から選ばれるチューブが好ましい。弾性層はシリコンゴム、フッ素ゴム、フロロシリコンゴム、エチレンプロピレンゴムが好ましい。弾性層の硬度はJIS規格によるゴム硬度が10~70度であり、また加圧ローラにより0.5~20.0kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧される。本実施例では厚さが50μmのポリテトラフルオロエチレンのフッ素樹脂チューブとゴム硬度が70度シリコンゴムからなり、15kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧されている。シリコンオイル等の定着オイルは使用していない。

【0178】各像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Y、中間転写ベルトユニット2には、廃トナー溜めを設けている。

【0179】以下、動作について説明する。

【0180】最初、像形成ユニット群18は、図1に示すように、黒の像形成ユニット17Bkが像形成位置21にある。このとき感光体11は中間転写ベルト3を介して第1転写ローラ4に対向接触している。

【0181】像形成工程により、レーザビームスキャナ部35により黒の信号光が像形成ユニット17Bkに入力され、黒トナーによる像形成が行われる。このとき像形成ユニット17Bkの像形成の速度（感光体の周速に等しい60mm/s）と中間転写ベルト3の移動速度は同一になるように設定されており、像形成と同時に第1転写ローラ4の作用で、黒トナー像が中間転写ベルト3に転写される。このとき第1転写ローラには+1kVの直流電圧を印加した。黒のトナー像がすべて転写し終わった直後に、像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは像形成ユニット群18として全体が移動モータ19に駆動されて図中の矢印方向に回転移動し、ちょうど90度回転して像形成ユニット17Cが像形成位置21に達した位置で止まる。この間、像形成ユニットの感光体以外のトナーホッパー26やクリーナ34の部分は感光体11先端の回転円弧より内側に位置しているの  
40で、中間転写ベルト3が像形成ユニットに接触することはない。

【0182】像形成ユニット17Cが像形成位置21に到着後、前と同様に今度はシアン（青）の信号でレーザビームスキャナ部35が像形成ユニット17Cに信号光22を入力しシアンのトナー像の形成と転写が行われる。このときまでに中間転写ベルト3は一回転し、前に転写された黒のトナー像に次のシアンのトナー像が位置的に合致するように、シアンの信号光の書き込みタイミングが制御される。この間、第3転写ローラ12とクリーナローラ7とは中間転写ベルト3から少し離れており、転写ベ  
50

(19)

35

ルト上のトナー像を乱さないように構成されている。

【0183】以上と同様の動作を、マゼンダ、イエロについても行い、中間転写ベルト3上には4色のトナー像が位置的に合致して重ね合わされカラー像が形成された。最後のイエロトナー像の転写後、4色のトナー像はタイミングを合わせて給紙カセット40から送られる用紙に、第3転写ローラ12の作用で一括転写される。このとき第2転写ローラ5は接地し、第3転写ローラ12には+1.5 kVの直流電圧を印加した。用紙に転写されたトナー像は定着ローラ対42a・42bにより定着された。用紙はその後排出ローラ対44a・44bを経て装置外に排出された。中間転写ベルト3上に残った転写残りのトナーは、クリーナローラ7の作用で消掃され\*

トナー No.	感光体上 フィルミング	画像濃度(D) 初期 1万枚後	カブリ	ベタ 追従性	転写 中抜け	転写 効率(%)
Aa1	未発生	1.35 1.32	○	○	○	92
Aa2	未発生	1.58 1.53	○	○	○	90
Aa3	未発生	1.57 1.52	○	○	○	92
Aa4	未発生	1.50 1.48	○	○	○	89
Aa5	未発生	1.48 1.45	○	○	○	94
Aa6	未発生	1.50 1.48	○	○	○	93
Ca1	発生	1.45 1.12	×	×	×	75

【0187】かかる電子写真装置により、前記のように製造したトナーサンプルAを用いて画像出しを行った。カブリは目視にて判断し、実用上問題ないレベルを「○」、実用上問題と思われるレベルを「×」とした。ベタ追従性も実用上問題ないレベルを「○」、実用上問題と思われるレベルを「×」とした。

【0188】横線の乱れやトナーの飛び散り、文字の中抜けなどがなくベタ黒画像が均一で、16本/mmの画線をも再現した極めて高解像度高画質の画像が得られ、高濃度の画像が得られた。また、非画像部の地かぶりも発生していなかった。更に、1万枚の長期耐久テストにおいても、流動性、画像濃度とも変化が少なく安定した特性を示した。また転写においても中抜けは実用上問題ないレベルであり、転写効率も良好であった。また、感光体、中間転写ベルトへのトナーのフィルミングも実用上問題ないレベルであった。しかしトナーサンプルCではカブリ、ベタ追従性等が悪化し画質の低下を招いた。

【0189】次に(表11)に定着性、耐オフセット性、保存安定性の結果を示す。

【0190】

【表11】

36

\* 次の像形成に備えた。

【0184】次に単色モード時の動作を説明する。単色モード時は、まず所定の色の像形成ユニットが像形成位置21に移動する。次に前と同様に所定の色の像形成と中間転写ベルト3への転写を行い、今度は転写後そのまま続けて、次の第3転写ローラ12により給紙カセット40から送られてくる用紙に転写をし、そのまま定着した。

【0185】(表10)に図1の電子写真装置により、画像出しを行った結果を示す。

【0186】

【表10】

トナー No.	高温オフセット	通過率
Aa2	220℃まで未発生	91%
Aa3	225℃まで未発生	93%
Aa4	230℃まで未発生	92%
Aa6	225℃まで未発生	90%
Ca1	180℃で発生	85%

【0191】OHP透光性が90%以上を示しており、また非オフセット温度域も40℃以上とオイルを使用しない定着ローラにおいて良好な定着性を示した。また50℃24時間の保存安定性においても凝集はほとんど見られなかった。しかしサンプルCでは透光性が低下した。

【0192】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、一成分現像におけるカブリ、ベタ追従性、スリーブゴーストも低減でき、トナーの帯電を安定化させ長寿命現像を実現することが可能となる。

【0193】さらには、本実施の形態によれば、トナー、結着樹脂の分子量特性を適正範囲に設定することにより、高透光性と耐オフセット性の両立を図れるとともに、感光体や転写体へのシリカやトナーのフィルミングを防止でき、帯電性の安定化によるトナーの耐久性を向上することも可能となる。

【0194】また、本実施の形態によれば、異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群を有し、その像形

(20)

37

成ユニット全体が回転移動する構成の電子写真方法に好適に作用し、高濃度、低地かぶりで感光体へのフィルミングの発生を防ぐことが可能となる。また、本実施の形態によれば、中間転写体を用いた転写システムを具備する電子写真装置に適用した場合に、中抜けや飛び散りが防止され、高転写効率が得られるトナーを製造することができる。また、本実施の形態によれば、トナーを定着する際の定着性を低下させることなく良好な定着性と耐オフセット性を両立でき、カラートナーにおけるオイルレス定着を可能とし、高透光性を有するトナーを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図

【図2】図1に示した中間転写ベルトユニットの構成を示す断面図

【図3】図2に示した現像器の構成を示す断面図

【図4】本発明の実施例で使用したトナー溶融混練処理の概略斜視図

【図5】本発明の実施例で使用したトナー溶融混練処理の平面図

【図6】本発明の実施例で使用したトナー溶融混練処理の正面図

【図7】本発明の実施例で使用したトナー溶融混練処理

38

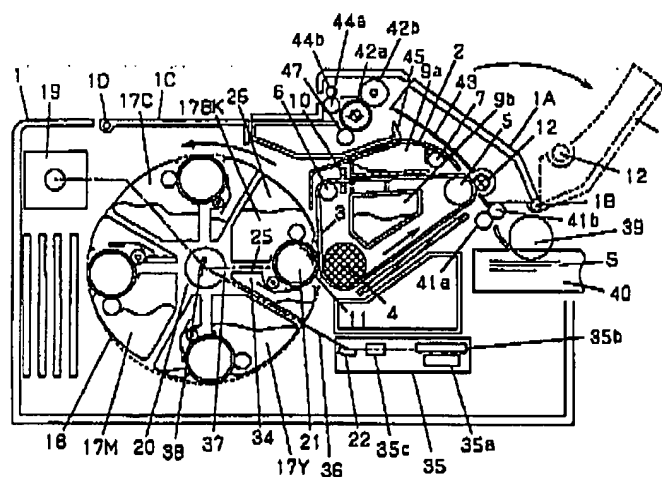
の断面図

【図8】本発明の実施例で使用したトナー及び樹脂の分子重量分布を示す図

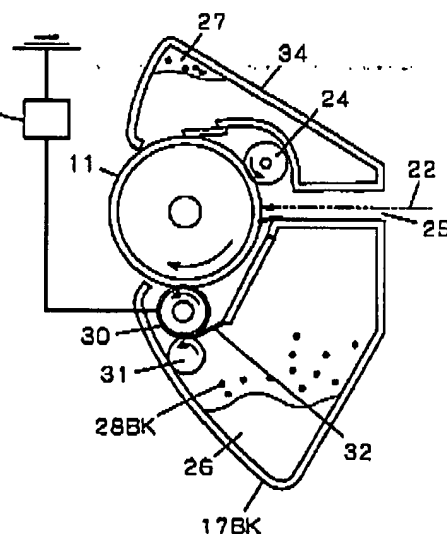
【符号の説明】

- 2 中間転写ベルトユニット
- 3 中間転写ベルト
- 4 第1転写ローラ
- 5 第2転写ローラ
- 6 テンションローラ
- 11 感光体
- 12 第3転写ローラ
- 17Bk, 17C, 17M, 17Y 像形成ユニット
- 18 像形成ユニット群
- 21 像形成位置
- 22 レーザ信号光
- 35 レーザビームスキャナ部
- 38 ミラー
- 602 ロール (RL1)
- 603 ロール (RL2)
- 604 ロール (RL1) 上に巻きついたトナーの溶融膜
- 605 熱媒体の流入口
- 606 熱媒体の流出口

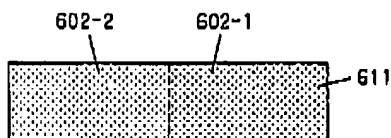
【図1】



【図3】

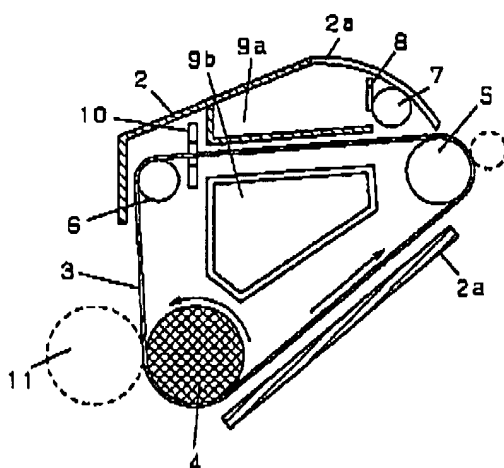


【図6】

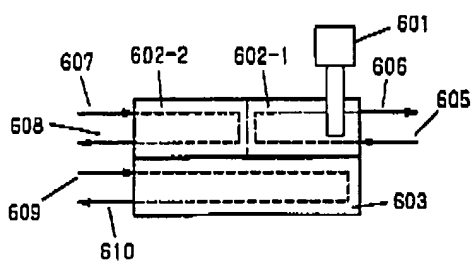


(21)

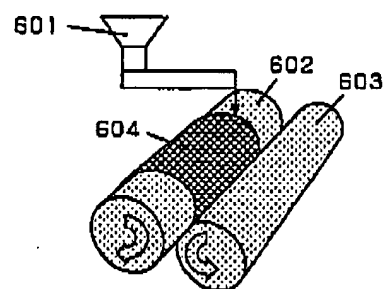
【图2】



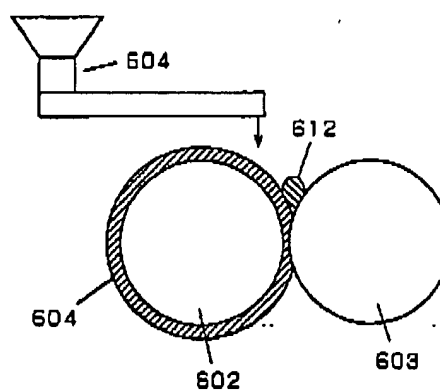
【图5】



【图4】

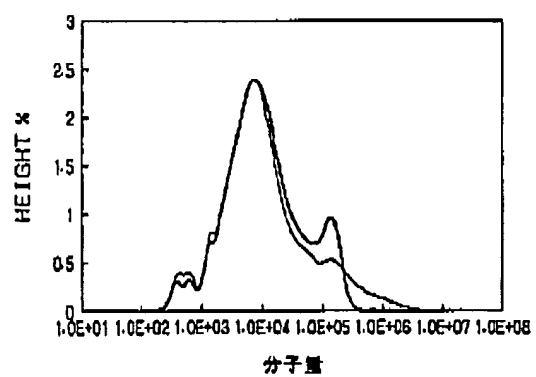


【图7】



【图8】

分子量分布



(22)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーム (参考)
G 0 3 G 15/01		G 0 3 G 9/08	3 3 1
15/08	5 0 3		3 4 6
15/16			3 6 1
			3 7 4

(72) 発明者	前田 正寿	F ターム (参考)
大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器	2H005 AA06 AA08 AA21 CA08 CA25
産業株式会社内		CB07 CB13 DA02 DA03 EA01
		EA05 EA06 EA07 FA07
		2H030 AA06 AA07 AB02 AD01 BB02
		BB23 BB42
		2H032 AA05 BA05 BA09 BA23
		2H071 BA05 BA27 DA02 DA08 DA09
		DA15 EA18
		2H077 AC04 AD02 AD06 AD13 AD23
		BA10 DB13 DB14 DB15 EA14
		EA15 EA24 FA22 GA13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**